

## **6 Ergebnisse zur hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie**

Die bereits in Kapitel 4 beschriebenen Grenzflächen zwischen den Phasen Quarz und Moganit, die im Gefüge der mikrokristallinen Quarzvarietäten vorliegen, werden in diesem Kapitel anhand von hochaufgelösten TEM-Bildern belegt und diskutiert.

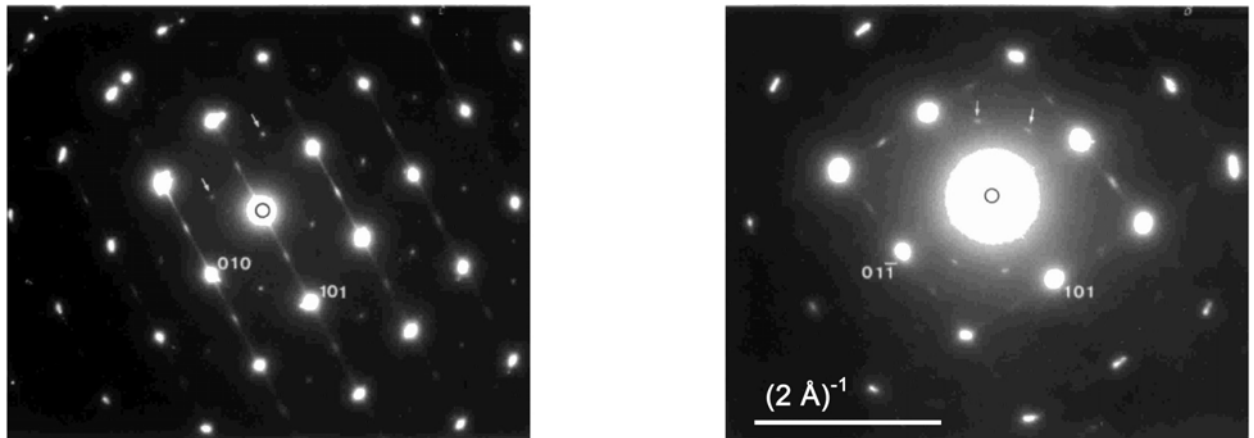
In der Literatur findet sich nur eine Arbeit von Xu et al.(1998), die hochaufgelöste Bilder einer Gefügevarietät von mikrokristallinem Quarz zeigt. Diese stammen aus dem Gefüge des Quarzin und zeigen verschiedene Fehlordnungsgrade durch Zwillingsgrenzen in der Hochauflösung. In diesem Kapitel wird die auftretende Fehlordnung auf atomarer Ebene zwischen Quarz und Moganit im Chalzedon dokumentiert. Damit wird die Untersuchung der Verwachsung zwischen Moganit und Quarz auf zwei Größenskalen durchgeführt, sowohl im  $\mu\text{m}$ -Bereich mit der konventionellen TEM, als auch in atomarer Größenordnung. Zudem werden HRTEM-Bilder vom Moganit als reinem Mineral und im Quarzin vorgestellt.

In Kapitel 6.2 werden Ergebnisse vorgestellt, die mit zwei unterschiedlichen Techniken der Dokumentation des Bildmaterials, der Videoaufzeichnung und des Arbeitens bei niedriger Primärvergrößerung, gewonnen wurden.

### **6.1 Reiner Moganit**

Die Aufnahmen, die in diesem Abschnitt gezeigt werden, sind ausschließlich über Videotechnik entstanden. Dabei wurden kurze Videosequenzen digitalisiert und die jeweils entstandenen Einzelbilder addiert. Die Probendrift und das Rauschen, die in der Videoaufzeichnung auftreten, werden dabei nicht eliminiert und führen zur Einschränkung der Zahl der addierbaren Frames (s. Kapitel 3.4.2). Die Orientierung auf der Probe während der Arbeit am Gerät erfolgte über das Beugungsbild. Wenn im Beugungsbild zusätzliche Moganit-Reflexe (Reflexe die nicht als Quarzreflexe zu indizieren sind und durch die Verdopplung des Volumens der Zelle entstehen) zu beobachten waren und die entsprechende Zone annähernd exakt orientiert war, wurde anschließend im Abbildungsmodus gesucht, bis das Bild die erwartete Symmetrie bzw. Metrik zeigte. Diese Vorgänge im Abbildungsmodus wurden simultan auf Video aufgenommen. In

Abbildung 6.1 sind die Beugungsbilder der relevanten Orientierungen mit zusätzlichen Reflexen bzw. Streaks vom Moganit in der 101-Richtung dargestellt.

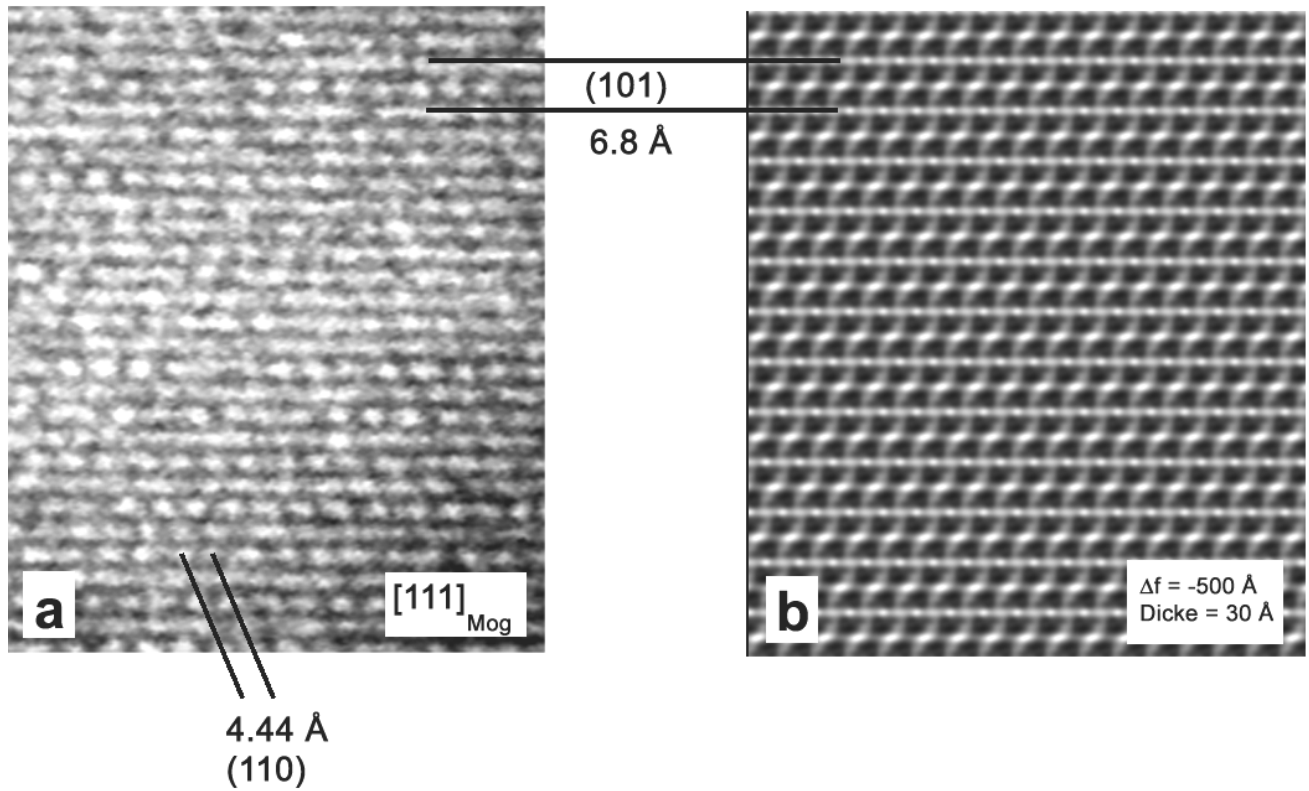


**Abbildung 6.1** Einkristallartige Beugungsbilder im Chalzedon mit Moganitreflexen ( $\emptyset$  des beitragenden Bereiches ca.  $0,8 \mu\text{m}$ )

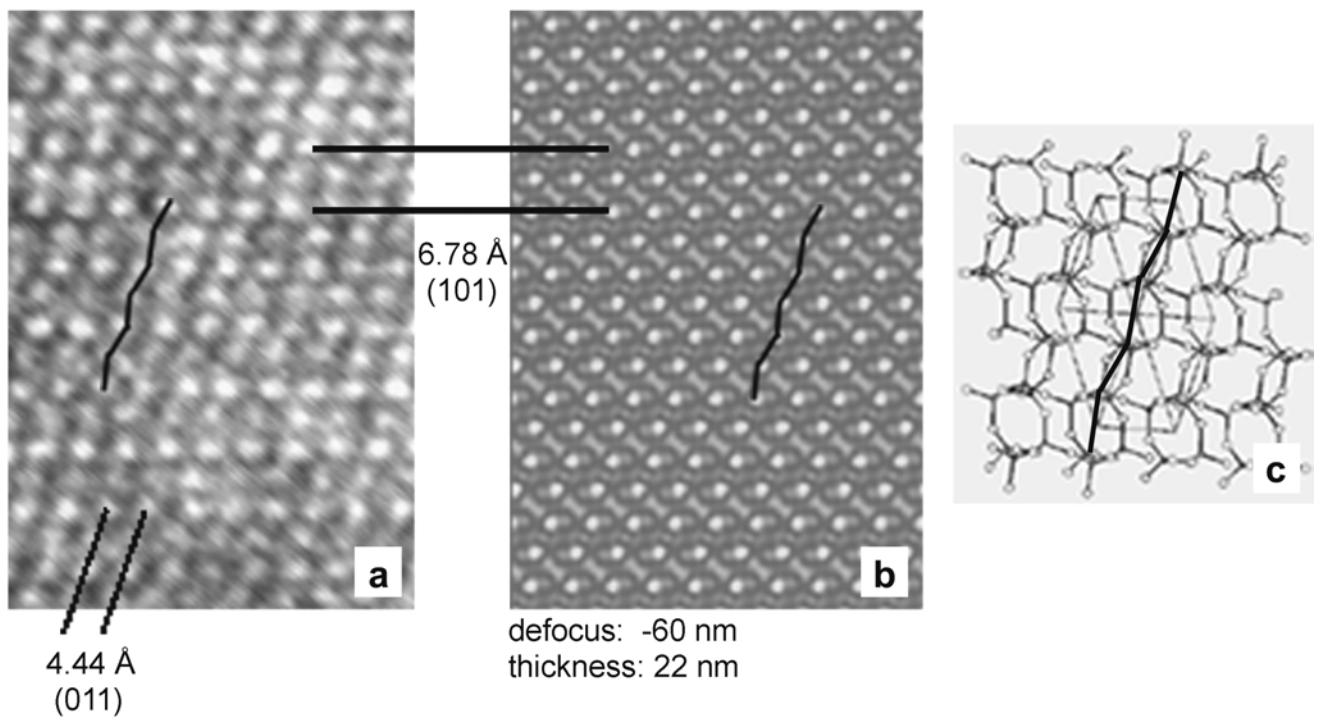
Die HRTEM-Aufnahme Abbildung 6.2 zeigt reinen Moganit. Die Probe SAM 179-1 stammt von Gran Canaria, dem einzigen Fundort an dem nahezu reiner Moganit gefunden wurde (s. Kapitel 4, Tabelle 4.1). Die Interpretation des HRTEM-Bildes erfolgte über eine Simulation. Das simulierte Bild ist für eine Dicke von  $30 \text{ \AA}$  und einen Defokus von  $-50 \text{ nm}$  gerechnet. Es ist offensichtlich, dass die Qualität des hochaufgelösten Bildes stark eingeschränkt ist. Auf dem simulierten Bild treten Details auf, die auf dem experimentellen HRTEM-Bild nicht zu sehen sind. Sie sind im Rauschen und durch die Probendrift untergegangen. Die Charakteristik der Bilder stimmt überein und ist durch die Linien zwischen den beiden Abbildungen gekennzeichnet.

Die weitere HRTEM-Aufnahme (Abbildung 6.3 a) zeigt Moganit, wie er im Gefüge des Quarzin (SAM 176-5/4) beobachtet wurde. Die Probenstelle zeigt über einen kleinen Bereich die Struktur des Moganits ohne Fehlordnung. Die lange Bildkante der Aufnahme beträgt ca.  $50 \text{ \AA}$ .

Die Interpretation dieser Aufnahme erfolgte ebenfalls über eine Simulation. Das simulierte Bild (Abbildung 6.3 b) ist für eine Dicke von  $22 \text{ nm}$  und einen Defokus von  $-60 \text{ nm}$  berechnet. In diesem Fall sind ebenfalls einige Details, die im simulierten Bild zu sehen sind, aufgrund des Rauschens bei der Videoaufnahme in der hochaufgelösten Aufnahme nicht wiederzufinden. Trotzdem lassen sich diese beiden Bilder sehr gut in Übereinstimmung bringen. In der Abbildung 6.3 sind entsprechende Strukturmerkmale durch Linien zwischen den Bildern und eine gezackte Linie in den Bildern gekennzeichnet. Die gezackte Linie lässt sich auch im Strukturmodell wiederfinden (Abbildung 6.4 c).



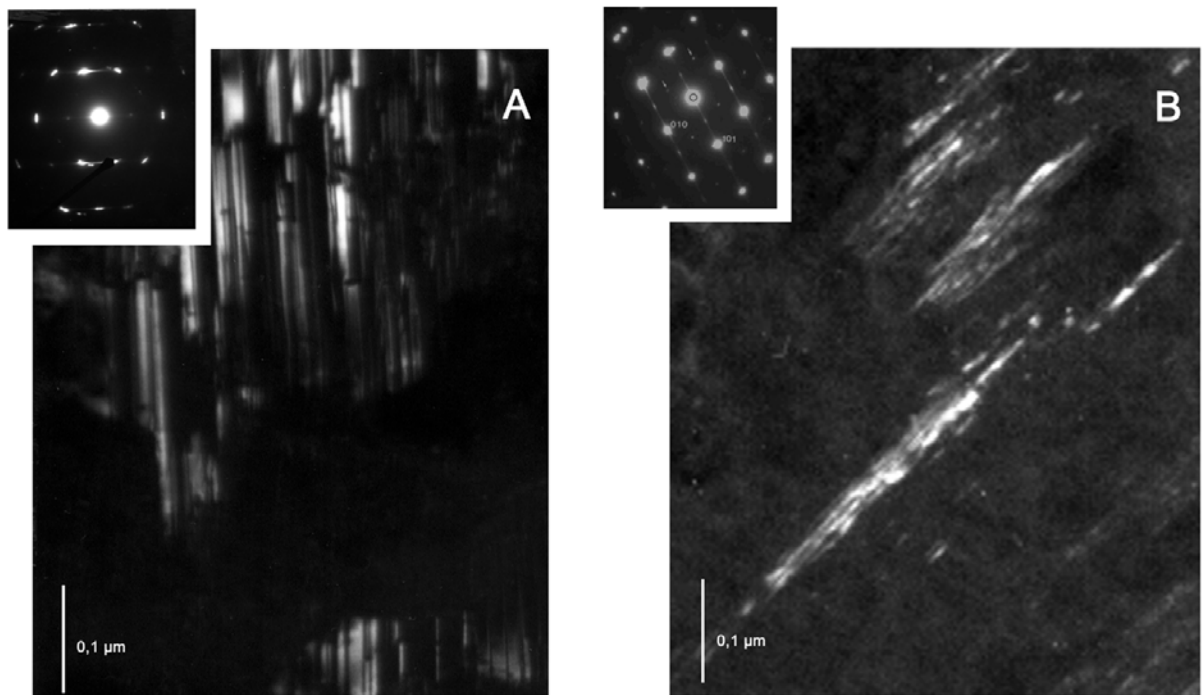
**Abbildung 6.2** a) HRTEM - Aufnahme von Moganit in der (111)-Richtung b) Simulation



**Abbildung 6.3** a) HRTEM - Aufnahme von Moganit in der (11-1)-Richtung b) Simulation c) Struktur

## 6.2 Grenzflächen in Achaten

In den beiden Gefügevarietäten Chalzedon und Quarzin beobachtet man einen deutlichen Unterschied im Charakter der Verwachsungsfläche zwischen Quarz und Moganit (s. Kapitel 4.1 und 4.2). Dieser Unterschied wird deutlich in der Gegenüberstellung der Beugungs- und Dunkelfeldbilder von Chalzedon und Quarzin (Abbildung 6.4). Die Dunkelfeldbilder wurden beide mit einem Moganit-Reflex ( $g = \frac{1}{2} - 1 \frac{1}{2}$ ) aufgenommen. Bild A zeigt die Dunkelfeldaufnahme im Gefüge des Quarzin, Bild B im Gefüge des Chalzedon. Die hellen Bereiche in diesen Bildern sind Moganit. Bereits im SAED-Bild der beiden Gefügevarietäten wird sichtbar, dass im Fall von Chalzedon aufgrund der auftretenden Streaks eine Unordnung zu erwarten ist.



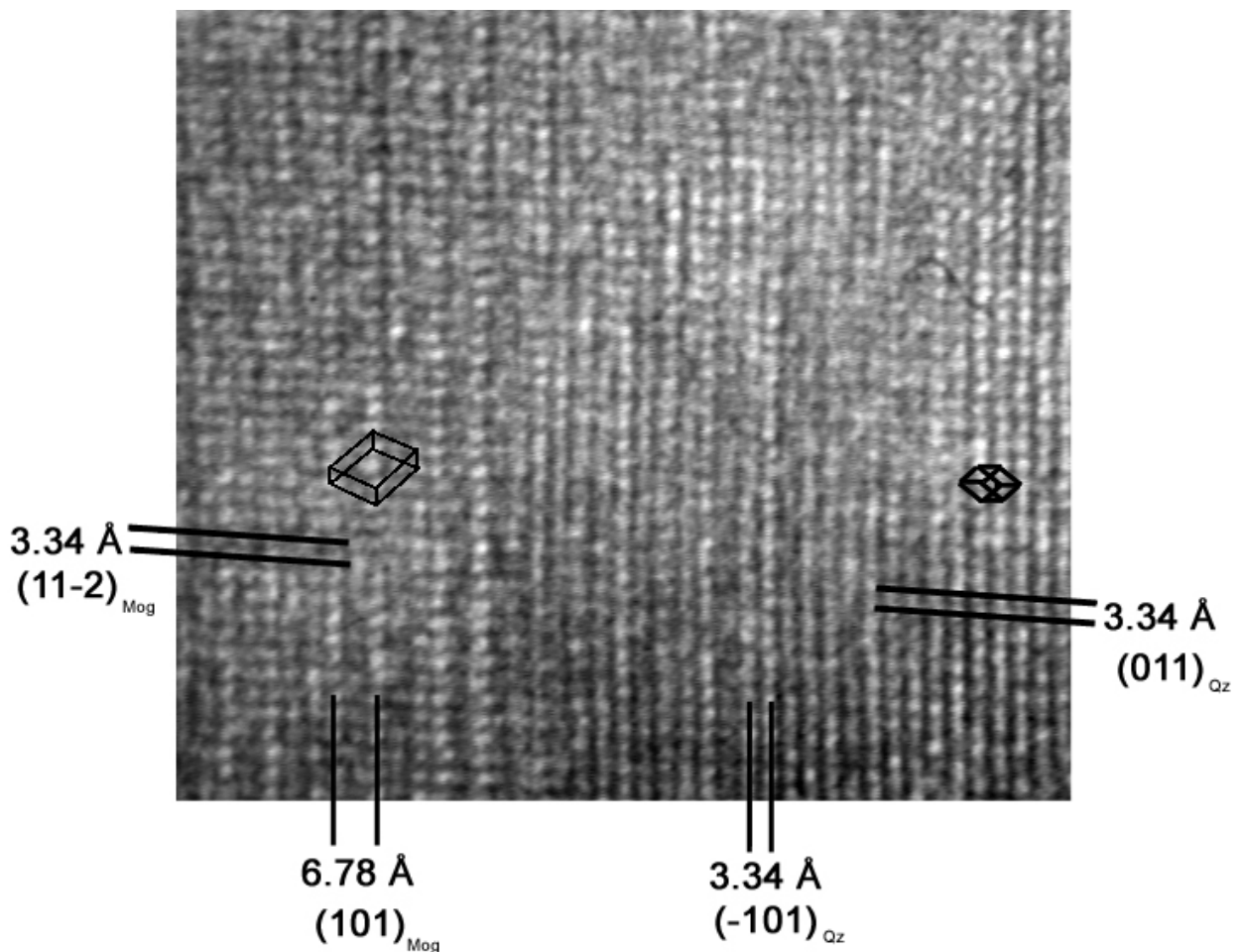
**Abbildung 6.4** Dunkelfeldaufnahmen von Quarzin (**A**) und Chalzedon (**B**),  $g=(\frac{1}{2} - 1 \frac{1}{2})$

Beim Chalzedon erwartet man einen fehlgeordneten Bereich, in dem Quarz und Moganit gestört nebeneinander vorliegen. Genauer wurde darauf bereits in Kapitel 4.1 und Kapitel 4.2 eingegangen. Diese Bereiche konnten in der Hochauflösung beobachtet werden. Zur Dokumentation wurden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen gewählt.

### 6.2.1 Videotechnik

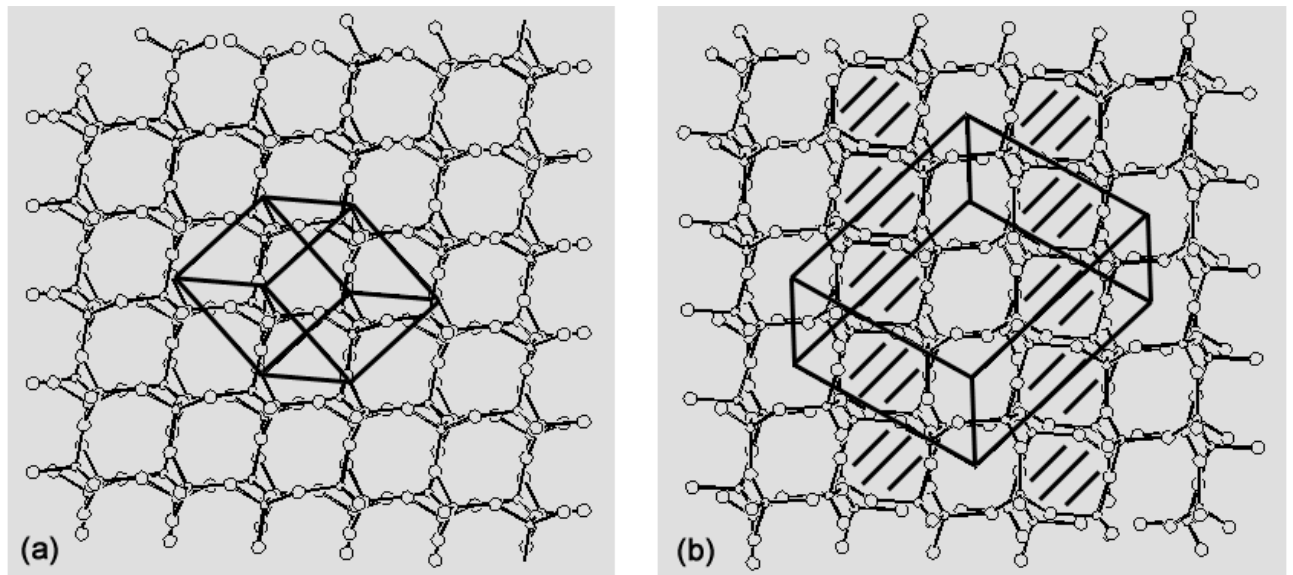
Die folgende hochaufgelöste TEM-Abbildung zeigt den fehlgeordneten Übergang von Quarz zu Moganit. Sie wurde über Videotechnik im Gefüge des Chalzedon (Probe SAM 176-4/5) aufgenommen. Den Moganit betrachtet man in der [131]-Richtung und Quarz in der [1-11]-Richtung. Im linken Bildbereich liegt Moganit vor, teilweise gestört durch einzelne Quarzlamellen. In der Mitte befindet sich ein stark fehlgeordneter Bereich aus abwechselnden Quarz- oder Moganit-Lamellen. Im rechten Bereich des Bildes liegt ungestörter Quarz vor. Der Moganit ist gekennzeichnet durch den ungefähr zweifachen Netzebenenabstand von  $6.78 \text{ \AA}$  für die (101)-Netzebene. Die Quarzlamellen zeigen einen Netzebenenabstand von  $3.34 \text{ \AA}$  ( $= d(101)$ ).

Die vorliegende Aufnahme bestätigt die Vorstellung, dass der Übergang von Quarz zu Moganit im Chalzedon mit einer Unordnung der Stapelfolge von rechts und links Quarz erfolgt. Der Übergang zwischen den beiden Strukturen verläuft fließend.

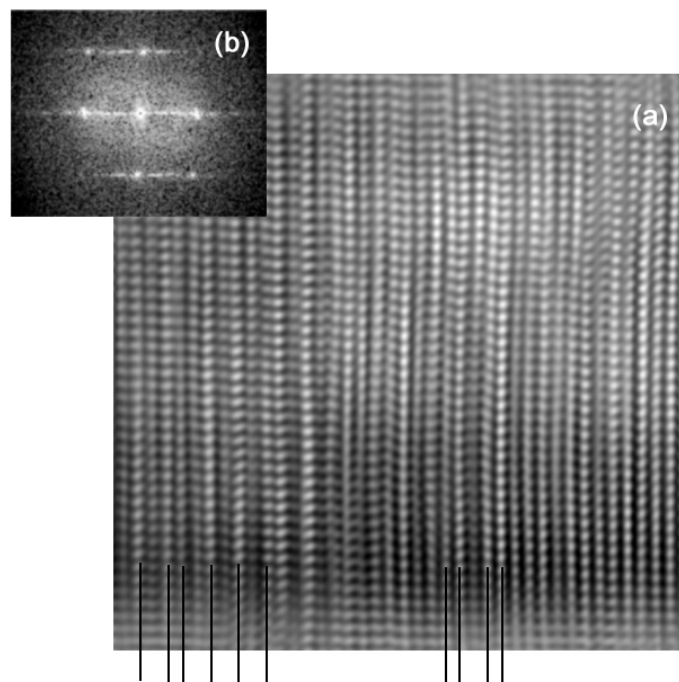


**Abbildung 6.5** Fehlordnung zwischen Quarz [1-11] und Moganit [131]

Am Modell des Moganit (Abbildung 6.6 (b)) erkennt man deutlich die Überperiode in den entsprechenden Richtungen, die auch in der HRTEM-Aufnahme zu sehen ist. Im Strukturmodell des Moganit wechseln sich Lamellen von Rechtsquarz und Linksquarz ab – 4 Lamellen bilden die Überperiode. Beim Quarz wiederholt sich die Abfolge einer Lamelle (entweder Linksquarz oder Rechtsquarz).



**Abbildung 6.6** Struktur von Quarz [1-11] (a) und Moganit [131] (b)



**Abbildung 6.7** Fouriertransformation (a) und gefiltertes Bild (b) der Fehlordnung

In der Fouriertransformation (Abbildung 6.7 (a)) des Bildes sind wiederum die Streaks zwischen den einzelnen scharfen Reflexen zu beobachten, die durch die Fehlordnung zwischen Quarz und Moganit verursacht werden. Es entspricht sehr genau dem linken Beugungsbild von Chalzedon in Abbildung 6.1.

In (Abbildung 6.7 (a)), die durch Filterung der Fouriertransformation erstellt wurde, heben sich die Bereiche, in denen Quarz gestört wird, durch das Bauprinzip des Moganits und umgekehrt deutlicher ab. Im unteren Teil des Bildes sind diese mit Linien gekennzeichnet. Man beobachtet im linken Teil des Bildes vier Moganit-Lamellen, gestört durch eine einzelne Quarzlamelle. Die Netzebenen wirken im mittleren und rechten oberen Teil des Bildes leicht verbogen. Dies ist entweder auf die beginnende Amorphisierung oder auf andere strukturelle Ursachen zurückzuführen. Der Netzebenenstand von  $6.78 \text{ \AA}$  ( $(101)_{\text{Mog}}$ ) ist nicht exakt das Zweifache des Netzebenenabstandes von Quarz ( $d_{101} = 3,34 \text{ \AA}$ ), eventuell ist die Verbiegung der Netzebenen auch darauf zurückzuführen. Der in der Abbildung 6.5 angegebene d-Wert von  $6.78 \text{ \AA}$  ist der Wert für den reinen Moganit.

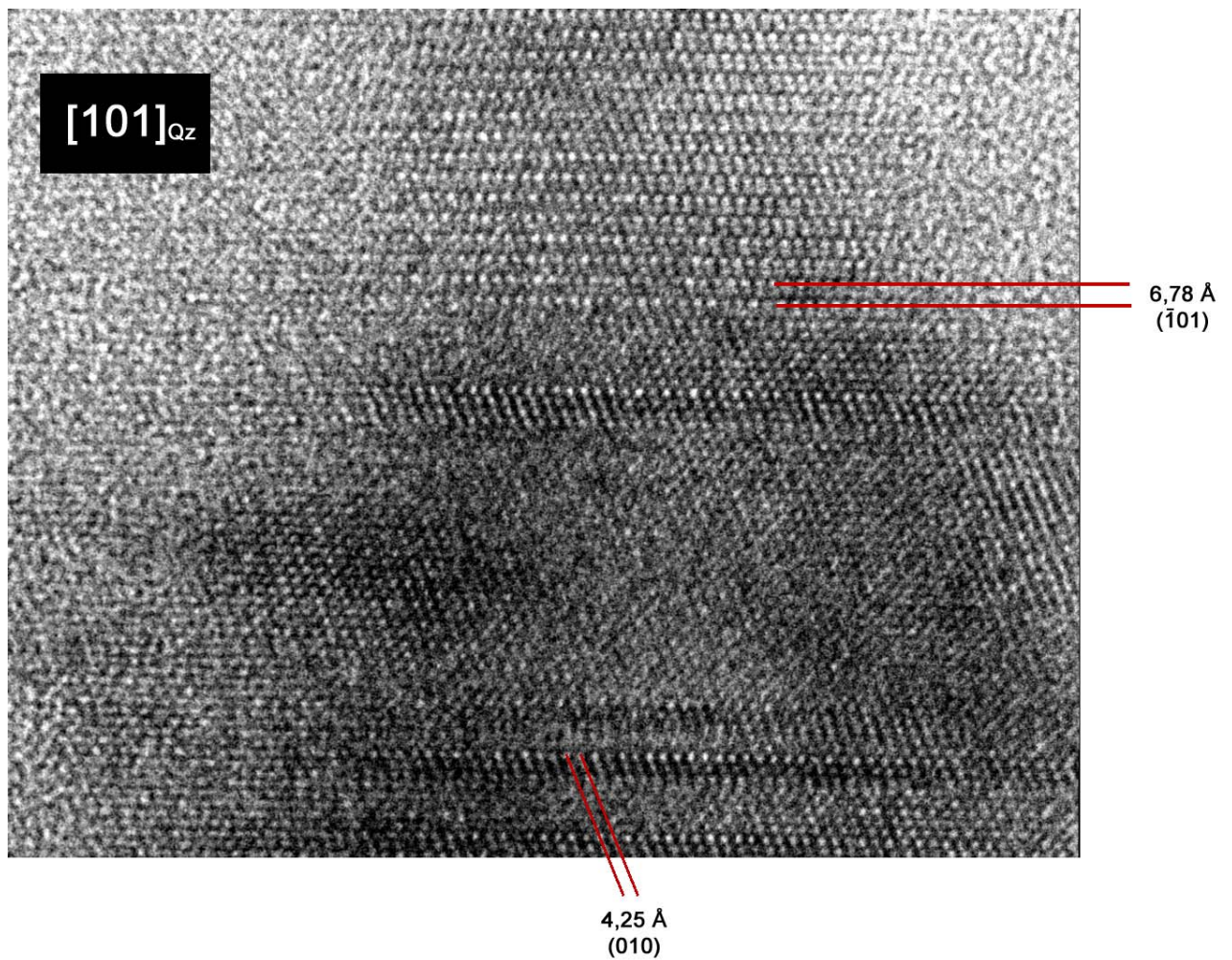
## 6.2.2 Niedrige Primärvergrößerungen

Ein zweiter Weg der Dokumentation führte über Negative, die bei geringen Primärvergrößerungen (etwa 220.000fach) aufgenommen wurden (s. Kapitel 3.4.3). Die Qualität der Bilder, die über Videotechnik erhalten wurden, ist eingeschränkt und die Wahrscheinlichkeit bei Vergrößerungen von 560.000fach die gesuchten fehlgeordneten Bereiche auf Video zu dokumentieren ist gering. Aus diesem Grund wurde versucht die Information über fotografische Nachvergrößerung zu erhalten.

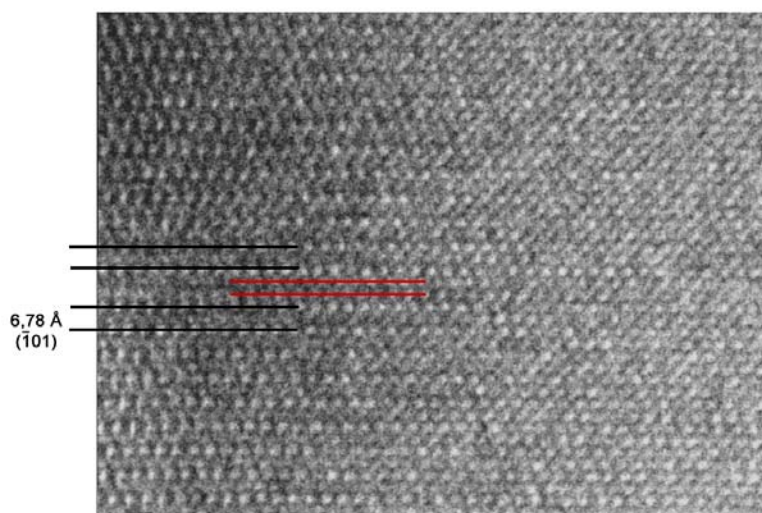
Die folgenden Abbildungen zeigen die damit erhaltenen Ergebnisse. Sie stammen aus dem Gefüge des Flint (SAM 192), welches dem des Chalzedon sehr ähnlich ist. Auch hier wurden vielfach stark fehlgeordnete Bereiche mit den Modifikationen Quarz und Moganit beobachtet.

Die Abbildung 6.8 zeigt gestörte Bereiche zwischen Quarz und Moganit. Im oberen Bereich der Abbildung ist die  $(101)$ -Netzebene des Moganit mit einem Abstand von  $6,78 \text{ \AA}$  zu erkennen. Darunter beginnt ein Bereich mit Quarz. In der Mitte dieses Bereiches ist wahrscheinlich bereits der Beginn der Amorphisierung der Probe zu beobachten. In der Ausschnittsvergrößerung des oberen Bereiches ist bei höherer Vergrößerung (Abbildung 6.9) zu erkennen, dass auch hier das Bauprinzip des Moganit gestört ist durch einzelne Quarzlamellen. Diese sind in Abbildung 6.9 mit Strichen gekennzeichnet.





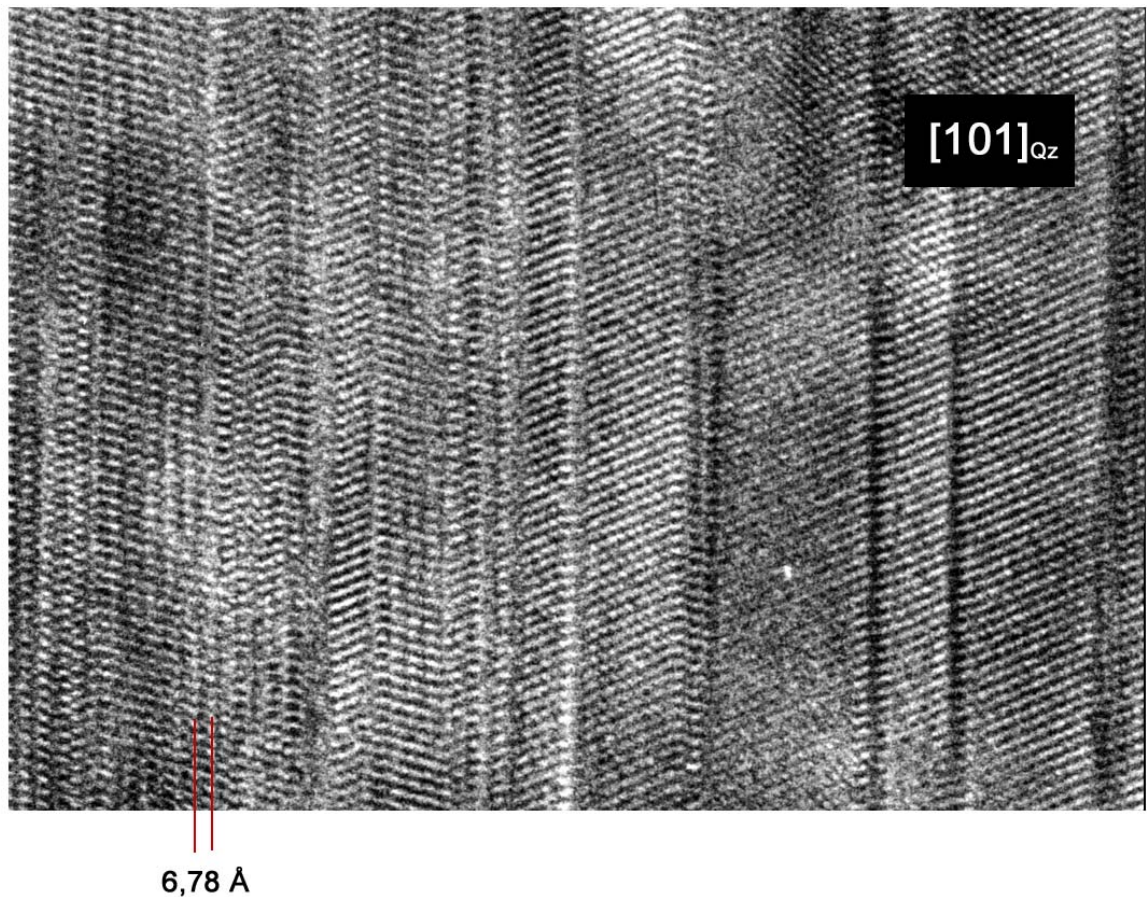
**Abbildung 6.8** Fehlordnungen im Gefüge von Flint, Quarz  $[101]$



**Abbildung 6.9** Ausschnittvergrößerung des oberen Bereiches von **Abbildung 6.8**, Moganit gestört durch einzelne Quarzlamellen



In einigen Bereichen im Gefüge des Flint konnte eine starke Verzwillingung beobachtet werden. Die Abbildung 6.10 zeigt den Quarz in der  $[101]$ -Richtung mit einer Anhäufung von Zwillingsgrenzen und Moganit-Lamellen. Die Dominanz der  $(100)$ -Netzebenen von Quarz zeigt, dass die Zone nicht exakt orientiert ist. Die häufigen Spiegelungen in der linken Bildhälfte sind auf eine Verzwillingung in den zum Teil sehr schmalen Moganitlamellen zurückzuführen.



**Abbildung 6.10** Verzwillingungen im Gefüge des Flint

## 7 Abschlussdiskussion und Ausblick

Mit Hilfe der konventionellen TEM haben die weiterführenden Untersuchungen der Mikrostruktur von mikrokristallinem Quarz neue Informationen über das Gefüge dieses Materials ergeben. Neben den Informationen zur Chemie und optischen Eigenschaften eines Materials liefern vor allen Dingen Erkenntnisse über die Mikrostruktur bzw. die Realstruktur wichtige Hinweise auf die Entstehungsbedingungen eines Materials. Im Gefüge von Chalzedon und Quarzin liegen bezogen auf die Verwachsung zwischen Quarz und Moganit unterschiedliche Grenzflächen vor. Die ersten Hinweise darauf findet man bereits in den Beugungsbildern der beiden Gefügebrauungen. Die Moganit-Reflexe liegen im SAED-Bild des Chalzedon auf Streaks. Beim Quarzin findet man für den Moganit scharfe Einzelreflexe. Auch in den entsprechenden Dunkelfeldbildern mit einem Moganit-Reflex ist der unterschiedliche Fehlorderungsgrad in den beiden Gefügen zu beobachten (Abbildung 6.4).

Es existieren einige unterschiedliche Nomenklaturen mit unterschiedlichen Einteilungskriterien zu diesem Material. Deren Ursprung liegt sicherlich in der Vielfältigkeit der Gefügebrauungen. Aufgrund dieser Tatsache ist der Vergleich der Mikrostruktur dieses Materials mit den bestehenden Ergebnissen in der Literatur in einigen Fällen schwierig. Hinzu kommt, dass die in dieser Arbeit untersuchten Proben von anderen Fundorten stammen, als die in der Literatur [CADY et al., 1992; TAIJING et al., 1994] bereits betrachteten.

Der unterschiedliche Ordnungsgrad im Gefüge von Quarzin und Chalzedon konnte in einer weiteren Größenordnung auf atomarer Basis beobachtet werden. Im Gefüge von Quarzin wurden keine fehlgeordneten Bereiche zwischen diesen Phasen gefunden. In der Hochauflösung war bei den untersuchten Proben nur die ungestörte Struktur des Moganit zu sehen. Im Gefüge des Chalzedon und in dem ihm sehr verwandten Gefüge des Flint dagegen wurden häufig gestörte Bereiche zwischen Quarz und Moganit beobachtet und dokumentiert.

Kontrastsimulationen zeigten, dass bei keinem der angewandten Verfahren zur Dokumentation die Auflösung erreicht wurde, die aufgrund der Geräteparameter zu erwarten gewesen wäre. Einige der erhaltenen Aufnahmen sind unseres Wissens besser aufgelöst, als bisher publizierte Bilder von mikrokristallinem Quarz.

Die Informationsausbeute der Ergebnisse zur HRTEM mit Videotechnik lassen sich sicherlich durch aufwendigere Bildverarbeitungsalgorithmen noch erhöhen, z. B. durch Autokorrelations-funktionen zur Driftkorrektur. Im Rahmen dieser Arbeit bestand die Auswertung der Videosequenzen in der einfachen Addition von ca. 10 Einzelbildern. Wenn es möglich wäre, eine größere Zahl von Einzelbildern zu addieren, würde dies sicherlich zu einer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses führen. Im Vergleich zur Dokumentation über niedrige Primärvergrößerung ist allerdings die Größe des Bildausschnittes relativ klein und die Möglichkeit Fehlordnungen zu beobachten damit eingeschränkt. Zudem ist es nicht möglich bei den kurzen „Belichtungszeiten“ ein Bild mit der Brillanz eines bei ca. 1,5 sec. belichteten Negativs zu bekommen. Pro Videoeinzelbild beträgt die Belichtungszeit 1/25 Sekunde, bei Addition von ca. 10 Bildern kommt man dabei auf eine gesamte Belichtungszeit von 0,4 Sekunden.

Im Gegensatz dazu hat sich die Belichtung eines Negatives bei niedriger Primärvergrößerung als sehr effektiv erwiesen, um die gestörten Bereiche zwischen Quarz und Moganit zu dokumentieren. Der Nachteil ist die eingeschränkte Optimierung der Aufnahmeparameter, wie Fokus und Astigmatismus. Die erhaltenen Bilder sind bei einer Vergrößerung von 220.000fach nicht in Termen von Streupotentialen, wie bei HRTEM-Bildern üblich, zu interpretieren.

Innerhalb von einkristallin erscheinenden Gefügeeinheiten liegen teilweise erhebliche Orientierungsschwankungen vor. Mit Hilfe der DDF-Methode wurde gezeigt, dass im Gefüge von mikrokristallinem Quarz Orientierungsänderungen auf einer Größenskala von 1.000 bis einigen 10 nm existieren. Die beobachteten Orientierungssprünge im Gefüge von Chalzedon sind wesentlich größer, als die zu erwartenden für die Runzelbänderung. Sie sind von einer Orientierungsänderung, wie sie aufgrund der Runzelbänderung vorliegt, überlagert.

Es zeigt sich ein hierarchischer Aufbau der Gefügeeinheiten, die durch mittlere Fehlorientierungen gekennzeichnet sind. Der Charakter der Orientierungsänderungen in den Fasern im Gefüge von Chalzedon kann als fraktal bezeichnet werden. Die als Fasern zusammenhängenden Bereiche zerfallen in Gebiete, die 5-10° gegeneinander verdreht sind. Viele dieser Gebiete enthalten Untereinheiten mit Abmessungen von wenigen 0,1 µm. Deren benachbarte Untereinheiten unterscheiden sich in der Orientierung um 1-3°. Innerhalb dieser ist oftmals eine weitere Aufspaltung in einzelne „Körner“ zu erkennen, deren Orientierungsspektrum sich über weniger als 1 ° erstreckt.

Vereinzelt wurden verdrillte Kristallite beobachtet (siehe Abbildung 5.16, Abbildung 5.24). Allerdings in einer Größenordnung, die nicht mit der Runzelbänderung in Einklang gebracht werden

kann. Es handelt sich dabei um Kristallite, die ca. 1  $\mu\text{m}$  groß sind. Kontinuierliche Veränderungen wie sie im Zusammenhang mit der Runzelbänderung zu erwarten wären, wurden nicht beobachtet. Für die Runzelbänderung mit einer Periode von 120  $\mu\text{m}$  (SAM 227-1) wäre eine Orientierungsänderung von  $1^\circ$  pro 0,6  $\mu\text{m}$  zu erwarten. Das hieße über die beobachtete Länge der Faser in Abbildung 5.19 wäre eine ungefähre Orientierungsänderung von  $28^\circ$  über die gesamte Strecke zu beobachten. Es ist vermutlich nicht möglich eine großräumige Änderung der Orientierung, wie sie bei der Runzelbänderung vorliegt mit Hilfe der DDF-Methode sichtbar zu machen. Sie wird im Gefüge des Chalzedon von den wesentlich größeren Orientierungssprüngen überlagert. Man muss dabei berücksichtigen, dass der Effekt der Runzelbänderung, der im Polarisationsmikroskop sichtbar ist, im Dünnschliff über eine Dicke von 25  $\mu\text{m}$  gemittelt erscheint. Im TEM erhält man aus dieser Dicke lediglich einen kleinen Ausschnitt. Der gesamte Orientierungsverlauf müsste demnach durch die Analyse verschiedener Schnitte unter Anwendung statistischer Methoden beurteilt werden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Verdrillung der Kristallite eine untergeordnete Rolle spielt.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen mit der DDF-Methode im Gefüge von Chalzedon lassen sich mit denen von Taijing und Sunagawa [TAIJING et al., 1994] sehr gut in Einklang bringen. In ihrer Arbeit beobachteten diese Autoren, dass die Chalzedon-Lagen einer Achatgeode wiederum aus kleinsten Kristalliten, in einer Größenordnung 8 – 100 nm, aufgebaut sind. Dieser Zerfall in kleinste Kristallite wurde auch mit Hilfe der DDF-Methode visualisiert. Gefügeeinheiten, die im konventionellen Dunkelfeldbild als Einheiten erscheinen, lösen sich bei der Stereobetrachtung der DDF-Bildpaare in kleinste Kristallite mit Dimensionen von ca. 10 – 100 nm auf.

Das Auflösungsvermögen der DDF-Methode für räumlich eng benachbarte Punkte liegt bei  $0,1^\circ$  Orientierungsänderung. Zur Dokumentation und Analyse der vorliegenden Tatbestände hat sich die DDF-Methode als sehr geeignet erwiesen.

Die Darstellung der Ergebnisse, die mit der DDF-Methode gewonnen werden, sollte weiter verbessert werden. Es gibt weitere kommerzielle Programme, die zur Auswertung der Stereobilder getestet werden könnten, um eine realitätsnähere Darstellung zu bekommen.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten der DDF-Methode bieten sich bei der Untersuchung von Gefügen in denen z.B. Deformationen vorliegen. Überall dort, wo im SAED-Modus nicht kohärent gestreuten Reflexe erscheinen, ist es möglich solche Orientierungsänderungen räumlich sichtbar zu

machen und quantitativ abzuschätzen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit der DDF-Methode stellen die erste erfolgreiche praktische Anwendung dieses Verfahrens dar. Die Methode stellt damit ein zusätzliches diagnostisches Hilfsmittel zur Untersuchung von mikrokristallinem Quarz dar.

Die in dieser Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse zur Mikrostruktur mikrokristalliner Gefügevarietäten sollen einen Beitrag dazu leisten, die bestehenden Modelle zur Genese dieses Materials zu verfeinern und in einigen Punkten zu verifizieren. Die Ergebnisse stellen keinen Widerspruch zu den bestehenden Modellen dar. Es stellt sich lediglich heraus, dass diese nicht ausreichen, alle Phänomene (z.B. die Runzelbänderung), die in diesen vielen verschiedenen Gefügetypen vorkommen, zu erklären.

## 8 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit ist die Analyse der verschiedenen Gefügeausprägungen von mikrokristallinem Quarz im  $\mu\text{m}$ - und sub- $\mu\text{m}$  Bereich. Insbesondere eine quantitative Beschreibung der Fehlordnungen (Quarz/Moganit) und der Orientierungsbeziehungen. Dazu ist die Transmissionselektronenmikroskopie hervorragend geeignet.

Einerseits die extreme Strahlempfindlichkeit des Materials im Elektronenstrahl andererseits die Komplexität des Gefüges führten zur Entwicklung und Anwendung unkonventioneller Beobachtungstechniken.

In den mikrokristallinen Gefügevarietäten des Quarzes, Chalzedon und Quarzin wurden Unterschiede in der Verwachsung zwischen den Modifikationen Quarz und Moganit gefunden. Beim Quarzin beobachtet man einen geordneten Übergang von Quarz zu Moganit, im Chalzedon verläuft dieser über einen stark fehlgeordneten Bereich, in dem Quarz- und Moganitlamellen gegenseitig das Strukturprinzip stören. Diese Ergebnisse wurden durch Dunkelfeldabbildungen und hochaufgelöste TEM-Aufnahmen belegt. Die Mikrostruktur des reinen Moganits ist im Vergleich zum Moganit als Begleitmineral durch die Dominanz der Fläche (110) bestimmt. Zusätzlich zeigt der Moganit häufig eine Verzwillingung nach dieser Fläche. Der Ordnungsgrad in Quarzin und Chalzedon kann im Beugungsbild über die Stärke der auftretenden Streaks beurteilt werden.

Bei der HRTEM wurden zwei verschiedene Methoden, Videotechnik und Negative mit geringer Primärvergrößerung, zur Dokumentation der Ergebnisse, speziell für strahlempfindliches Material wie mikrokristallinen Quarz, getestet und verglichen. Die Belichtung eines Negatives bei geringer Primärvergrößerung stellt bei dieser Problemstellung aufgrund des größeren Bildausschnittes die geeignetere Methode zur Dokumentation dar.

Eine neuartige Methode der Dunkelfeldabbildung – die Methode der defokussierten Dunkelfeldabbildung (DDF) - wurde für spezielle Gefügeuntersuchungen von mikrokristallinem Quarz genutzt und erste umfangreiche Studien zur Anwendung dieser Methode durchgeführt. Die Visualisierung der Stereobild-Information stellt ein Hindernis in der Auswertung der Ergebnisse dieser Methode dar. Kommerzielle Software zur Bildauswertung wurde auf seine Anwendbarkeit zu diesem speziellen Problem getestet. Aufgrund der ungewöhnlichen Bildinformation ist es nur ansatzweise gelungen die Stereobildinformation durch eine Höhenprofil darzustellen. Bei



komplexeren Dunkelfeldbildern führt die Anwendung eines kommerziellen Programms zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die DDF-Methode dient der Gefügecharakterisierung im 10–10.000 nm Bereich. Sie ermöglicht es, Orientierungsänderungen im Gefüge in die 3. Dimension abzubilden. Für diese Art der Dunkelfeldabbildung wird das Zentrum eines Pulverring-Segmentes auf die optische Achse gebracht. Eine DF-Aufnahme wird im Überfokus, eine im Unterfokus angefertigt. Bei Stereobetrachtung des Bildpaares wird das Orientierungsspektrum der zu den Braggreflexen im Ringsegment beitragenden Kristallite in die 3. Dimension abgebildet. Im Gefüge von Chalzedon wurde beobachtet, dass Orientierungsänderungen der einzelnen Kristallite in einer Größenordnung von 10–10.000 nm vorliegen.

## 9 Literatur

Arnorsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H. **(1983)**: The chemistry of geothermal waters in Iceland, III. Chemical geothermometry in geothermal investigations; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 567

Bernauer, F. **(1927)**: Über Zickzackbänderung (Runzelbänderung) und verwandte Polarisationserscheinungen an Kristallen und Kristallaggregaten; *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Palaeontol. Beil.*, 55: 92-143

Blankenburger, H.-J., Berger, H. **(1981)**: Examinations of the crystallite size of volcanic agates; *Chem. Erde*, 40: 139-145

Braitsch, O. **(1957)**: Über die natürlichen Faser- und Aggregationstypen beim SiO<sub>2</sub>, ihre Verwachsungsformen, Richtungsstatistik und Doppelbrechung; *Heidelb. Beitr. Mineral. Petrogr.*, 5: 331-372

Cady, S.L., Wenk, H.-R., Sintubin, M. **(1998)**: Microfibrous quartz varieties: characterization by quantitative X-ray texture analysis and transmission electron microscopy; *Contrib. Mineral. Petrol.*, 130: 320-335

Chateau C., Haines J., Leger J.-M., Lesauze A., Marchand R. **(1999)**: A moganite-type phase in the silica analog phosphorus oxynitride; *American Mineralogist*, Vol.84: 207-210

Cowley, J.M., Moodie, A.F. **(1957)**: The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach; *Acta Cryst.* 10: 609-619

Cowley, J.M., Moodie, A.F. **(1959)**: The scattering of electrons by atoms and crystals. III. Single-crystal diffraction pattern; *Acta Cryst.* 12: 360-367

Crerar, D.A., Axtmann, E.V., Axtmann, R.C. **(1981)**: Growth and Ripening of Silica Polymers in Aqueous Solutions; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 1259-1266

Fallick, A.E., Jocelyn, J., Donnelly, T., Guy, M., Behan, C. **(1985)**: Origin of agates in volcanic rocks from Scotland; *Nature*, 313: 672-674

Fischer, W. **(1954)**: Zum Problem der Achatgenese; *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 86: 367-392

Flörke, O.W., Jones, J.B., Segnit, E.R. **(1975)**: Opal-CT crystals; *N. Jahrb. Mineral. Mh.*, 8: 369-377

Flörke, O.W., Jones, J.B., Schmincke, H.U. **(1976)**: A new microcrystalline silica mineral; *Z. Krist.*, 143: 156-165

Flörke, O.W., Hollmann, R., v. Rad, U., Rösch, H. **(1976b)**: Intergrowth and twinning in opal-CT lepispheres; *Contrib. Mineral. Petrol.*, 58: 235-242

Flörke, O.W., Köhler-Herbertz, B., Langer, K., Tönges, I. **(1982)**: Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: agates; *Contrib. Mineral. Petrol.* 80: 324 – 333

Flörke, O.W., Flörke, U., Giese, U. **(1984)**: Moganite. A new microcrystalline Silica-Mineral; *Neues Jahrbuch Miner. Abh.* 149: 325-336

- Flörke, O.W., Miehe, G. **(1985)**: Kinetik der hydrothermalen Genese von mikrokristallinem SiO<sub>2</sub> - Struktur und Gefüge; Bericht für die DFG
- Flörke, O.W., Grätsch, H., Jones, J.B., **(1990)**: Hydrothermal deposition of cristobalite; N. Jahrb. Mineral. Mh., 2: 81-95
- Flörke, O.W., Graetsch, H., Martin, B., Röller, K., Wirth, R. **(1991)**: Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure; Neues Jahrbuch Miner. Abh., 163: 19-42
- Fournier, R.O. **(1977)**: Chemical Geothermometers and mixing models for geothermal systems; Geothermics 5: 41-51
- Fournier, R.O., Rowe, J.J. **(1966)** : Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells; Am. J. Sci., 264: 685
- Frondel, C. **(1978)**: Characters of Quartz fibers; Am Mineral 63: 17 – 27
- Gislason, S.R., Veblen, D.R., Livi, K.J.T. **(1993)**: Experimental meteoric water-basalt interactions: characterization and interpretation of alteration products; Geochim. Cosmochim Acta 57 (7): 1459 - 71
- Gislason, S.R., Heaney, P.J., Oelkers, E.H., Schott, J. **(1997)**: Kinetic and thermodynamic properties of moganite, a novel silica polymorph; Geochim. Cosmochim. Acta, 61(6): 1193-1204
- Götz, J., Nasdala, L., Kleeberg, R., Wenzel, M. **(1998)**: Occurrence and distribution of moganite in agate/chalcedony: a combined micro-Raman, Rietveld and cathodoluminescence study; Contrib. Mineral. Petrol., 133: 96-105
- Graetsch, H., Flörke, O.W., Miehe, G. **(1985a)**: Wachstum, Struktur und Gefüge von Opal-C bis CT; Z. Krist., 170: 56-58
- Graetsch, H., Flörke, O.W., Miehe, G. **(1985)**: The Nature of Water in Chalcedony and Opal-C from Brazilian Agate Geodes; Phys. Chem. Minerals, 12: 300-306
- Graetsch, H. **(1985)**: Struktur, Gefüge und Eigenschaften von Chalzedon und Opal-C in brasilianischen Achat-Geoden; Dissertation, Ruhr-Universität Bochum: 143 Seiten
- Graetsch, H., Flörke, O.W., Miehe, G., **(1987)**: Structural Defects in Microcrystalline Silica; Phys. Chem. Minerals, 14: 249-257
- Graetsch, H. **(1994)**: Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals; Rev. Mineral., 29 (SILICA): 209-232
- Graetsch, H., Gies, H., Topalovic, I. **(1994)**: NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals; Phys. Chem. Min., 21: 166-175
- Harris, C. **(1989)**: Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia; Am.Mineral., 74: 476-481
- Heaney, P. J., Post, J.E. **(1992)**: The Widespread Distribution of a Novel Silica Polymorph in Microcrystalline Quartz Varieties; Science 255: 441-443

- Heaney, P.J. **(1993)**: A proposed mechanism for the growth of chalcedony; Contrib. Mineral. Petrol., 115: 66-74
- Heaney, P.J., Veblen, D.R., Post, J.E. **(1994)**: Structural disparities between chalcedony and macrocrystalline quartz; Am. Mineral., 79: 452-460
- Heaney, P.J., Davis, A.M. **(1995)**: Observation and Origin of Self-Organized Textures in Agates; Science 269: 1562-1565
- Heaney, P.J. **(1995)**: Moganite as an indicator for vanished evaporites: A testament reborn?; J. Sediment.Res., Sec.A, 65(4): 633-638
- Jones, J.B., Segnit, E.R. **(1971)**: The nature of opal, I. Nomenclature and constituent phases; J. Geol. Soc. Austral., 18: 57-68
- Kastner, M. **(1980)**: Length-slow chalcedony: the end of the new testament; EOS Trans Am Geophys Union 61: 399
- Kilaas, R. **(1987)**: Interactive simulation of high resolution electron micrographs; Proc. 45th Annual meeting EMSA: 66
- Kingma, K.J., Hemley, R.J. **(1994)**: Raman spectroscopic study of microcrystalline silica; Am. Mineral., 79(3-4): 269-273
- Landmesser, M. **(1984)**: Das Problem der Achatgenese; Mitt. Pollichia, 72, 5-137
- Landmesser, M. **(1988)**: Structural characteristics of agates and their genetic significance; Neues Jahrb. Mineral. Abh., 159, 223-235
- Linck, G., Heinz, H. **(1930)**: Ergebnisse der Arbeit des Herrn H. Heinz über die Achate; Chem. Erde, 4: 526-528
- Liesegang, R.E. **(1915)**: Die Achate; Verlag Th. Steinkopff (zit. u.a. bei Liesegang, 1931)
- Liesegang, R.E. **(1931)**: Achat-Theorien; Chem. Erde, 4: 143-152
- Martin, B. **(1987)**: Kristallographische Charakterisierung der mikrokristallinen Quarzspezies in Chalzedongeoden aus sedimentärem Milieu – Vergleich des in diesen Geoden enthaltenen Quarzins mit Quarzinproben aus vulkanischem Milieu; Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Geowissenschaften
- Micheelsen, H. **(1966)**: The structure of dark flint from Stevns, Denmark; Dansk Geol. Forening Meddelelser, Kobenhavn 16: 285-368
- Michel-Levy, A., Munier-Chalmas, C.P.E. **(1892)**: Mémoires sur diverses formes affectées par les réseau élémentaire du quartz ; Bull. Soc. Fra. Mineral, 15 : 159 - 190
- Miehe, G., Graetsch, H., Flörke, O.W. **(1984)**: Crystal Structure and Growth Fabric of Length-Fast Chalcedony; Phys. Chem Minerals (Physics and chemistry of Minerals), 10: 197-199
- Miehe, G., Graetsch, H., Flörke, O.W., Fueß, H. **(1988)**: Die monokline Kristallstruktur des SiO<sub>2</sub>-Minerals Moganit; Z.Krist., 182: 183-184

- Miehe, G., Graetsch, H. **(1992)**: Crystal structure of moganite: a new structure type for silica; Eur.J.Mineral., 4: 693-706
- Moxon, T.J. **(1991)**: On the origin of agate with particular reference to fortification agate found in the Midland Valley, Scotland; Chem. Erde, 51, 251-260
- Nacken, R. **(1948/49)**: Über die Nachbildung von Chalzedon-Mandeln; Natur und Volk, 78/79: 2-8
- Nöggerath, J. **(1849)** : Sendschreiben an den K.K. wirklichen Bergrath und Professor, Herrn Wilhelm Haidinger in Wien, über die Achate in den Melaphyren; Verhandl. D. naturhistor. Ver. D. Peuß. Rheinlde., 6: 243-260
- Oehler, J.H. **(1976)**: Hydrothermal crystallization of silica gel; Geol. Soc. Am. Bull., 87: 1143-1152
- Pelto, C.R. **(1956)**: Chalcedony; Am. J. Sci., 254, 32
- Pense, J. **(1966)**: Zur sublichtmikroskopischen Morphologie des kryptokristallinen Siliciumdioxids; Habilitationsschrift, Mainz
- Petrovic, I., Heaney, P.J., Navrotsky, A. **(1996)**: Thermochemistry of the new silica polymorph moganite; Phys.Chem.Min., 23(2): 119-126
- Rath, R. **(1990)**: Mineralogische Phasenlehre; Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Reimer, L. **(1993)**: Transmission Elektron Microscopy, Physics of Image Formation and Analysis; Springer Verlag , Berlin
- Reis, O.M. **(1916/17, 1918/19)**: Einzelheiten über Bau und Entstehung von Enhydros, Kalzitachat und Achat; Geognost. Jahreshfte, 29/30, 31/32: 81-298, 1-92
- Rodewald, M., Rahman, S. H. **(1997)**: Xmulti ein Programmsystem zur HRTEM-Bildkontrastsimulation von Realstrukturen unter X-Windows; Optik, Supplement 7(106):1.4-5
- Schmincke, H.-U. **(1998)**: Geological Field Guide of Gran Canaria, Part I and II; 8 Edition, Pluto Press: 19
- Shaub, B.M. **(1955)**: Notes on the origin of some agates and their bearing on a stylolite seam in petrified wood; Am. J. Sci., 253, 117-120
- Spence, J.C.H. **(1988)**: Experimental High-Resolution Electron Microscopy. Oxford University Press, Second Edition
- Taijing L., Sunagawa I. **(1994)**: Texture formation of agate in geode; Mineralogical journal, 17: 53-56
- Walger, E. **(1954)**: Das Vorkommen von Uruguay-Achaten bei Flonheim in Rheinhessen, seine tektonische Auswertung und seine Bedeutung für die Frage der Achatbildung; Jber. u. Mitt. oberrh. Geol. Ver., 36,: 20-31
- White, J.F., Corwin, J.F. **(1961)**: Synthesis and origin of chalcedony; Am. Mineral., 46: 112-119
- Williams, D.B. **(1984)**: Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science. Verlag Chemie International, Weinheim

Williams, D.B., Carter C.B. **(1996)**: Transmission Electron Microscopy I.,II.,III., A textbook for Materials Science. Plenum Press, New York

Xu, H., Buseck, P.R., Luo, G. **(1998)**: HRTEM investigation of microstructures in length-slow chalcedony; Am. Mineral., 83: 542-545



## Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1999 bis Januar 2002 am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Fueß durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H. Fueß für die interessante Themenstellung und die Unterstützung durch das ständige Interesse an den Fortschritten dieser Arbeit.

Dr. G. Miehe für seine große Diskussionsbereitschaft und Hilfsbereitschaft, außerdem für die sehr gute, tiefgehende Einführung in die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie. Seine Unterstützung hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Dr. H. Graetsch vom mineralogischen Institut der Ruhr-Universität Bochum für die Bereitstellung des Probenmaterials und wertvolle Diskussionen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Fachgebietes Strukturforschung für das sehr angenehme Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft bedanken.

Dr. J. Kricke von der Firma Soft Imaging Systems für die Unterstützung bei der Auswertung der Stereobilder mit dem Programm analySIS.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Schwerpunktprogramm: „Strukturgradienten in Kristallen“, danke ich für die Finanzierung des Forschungsvorhabens.

Christoph danke ich ganz besonders für die mentale Unterstützung in dieser Zeit. Außerdem für die immer wieder geleistete Hilfestellung bei der Bewältigung technischer Probleme.

Meinen Eltern für die immerwährende Unterstützung meiner Pläne.

# Lebenslauf

Name Claudia Wahl

Geburtsdatum 4.Juli 1971

Geburtsort Bünde in Westfalen

Familienstand ledig

## Schulausbildung

8/78 - 7/82 Grundschule in Stift Querheim

8/82 - 6/91 Gymnasium am Markt in Bünde

6/91 Abitur

## Studium

9/91 - 1/98 Studium der Mineralogie mit den Nebenfächern Anorganische Chemie und Nichtmetallische Werkstoffe an der Technischen Universität Clausthal

1/98 Examen zur Diplom-Mineralogin, Thema der Diplomarbeit am Institut für Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe der TU Clausthal: „Thermoanalytische Untersuchungen und Gefügeausbildung bei der Reaktion von  $\text{MoSi}_2$  mit Legierungselementen - Ein Beitrag zur Infiltration von  $\text{SiC}$ “

seit 4/98 Arbeit an der Promotion zum Dr. rer. nat. im Fachbereich Materialwissenschaften, Fachgebiet Strukturforschung, der Technischen Universität Darmstadt.

## Berufstätigkeit

4/93 - 10/97 Wissenschaftliche Hilfskraft in den mineralogischen Sammlungen des Instituts für Mineralogie und Petrologie der TU Clausthal

seit 4/98 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachgebiet Strukturforschung des Fachbereiches Materialwissenschaften der TU Darmstadt, Bearbeitung eines DFG-Projektes im Schwerpunktprogramm „Strukturgradienten in Kristallen“ (s. Thema der Dissertation).

## Publikationsliste

Wahl, C.; Miehe, G.; Fueß, H.  
TEM characterisation and interpretation of fabric and structural degree of order in microcrystalline SiO<sub>2</sub> – phases,  
*Contrib Mineral Petrol* (2002), im Druck

## Tagungsbeiträge

Wahl, C.; Miehe, G.; Fueß, H.  
Innere Grenzflächen in kristallinem SiO<sub>2</sub> – Charakterisierung mit HRTEM,  
*8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (2000), Aachen*

Wahl, C.; Miehe, G.; Fueß, H.  
TEM investigations on microcrystalline SiO<sub>2</sub>, als Vortrag angenommen zum  
*XIX<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting (2000), Nancy*

Wahl, C.; Miehe, G.; Fueß, H.  
Innere Grenzflächen in kristallinem SiO<sub>2</sub> – Charakterisierung durch HRTEM und DDF-Methode, als Vortrag angenommen zur  
*9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (2001), Bayreuth*

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den

---

Claudia Wahl